

Кремнезем з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну як адсорбент для концентрування іонів золота (III) та паладію (II) з хлоридних розчинів

В. М. Зайцев¹, О. П. Коноплицька¹, Г. М. Зайцева²

¹Київський Національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська 60, 01033 Київ, Україна, e-mail: konoplitska@univ.kiev.ua

²Національний медичний університет імені О.О.Богомольця
бул. Тараса Шевченка, 13, 01033 Київ, Україна

Надійшла: 10 жовтня 2008 / Прийнята до друку: 18 листопада 2008

Вивчено оптимальні умови сорбції іонів золота (III) та паладію (II) на кремнеземі з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну (SiO₂-SN). Показано, що зазначені іони в інтервалі рН 1,5–3 на 95±5% вилучаються SiO₂-SN з хлоридних (C_{Cl} ≤ 0,1 М) розчинів вторинної переробки електронної сировини. Граничне значення кількісного вилучення металів на SiO₂-SN становить 132 мг/г та 20 мг/г для золота та паладію відповідно. З фази адсорбенту метали можуть бути кількісно елюйовані 2–4 мл 10% розчину тіосечовини. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення Au (III) та Pd (II) з технічних розчинів переробки електронних приладів (мікросхем, транзисторів) та спеціальних фармпрепаратів (Тауредон).

V.M. Zaitsev, O.P. Konoplitska, G.M. Zaitseva. Silica with covalently immobilized groups of propylthioethylamine as adsorbent for pre-concentration aurum (III) and palladium (II) ions from chlorhydric solutions – Optimal adsorption conditions of aurum (III) and palladium (II) ions by silica with immobilized propylthioethylamine (SiO₂-SN) were studied. It was demonstrated that mentioned ions can be selectively adsorbed on SiO₂-SN at the pH range 1,5–3 with the recovery 95±5% from the chloride (C_{Cl} ≤ 0,1 M) solutions of repeated processing of electronic raw material. Boundary value of quantitative recovery of metal ions by SiO₂-SN reached 132 mg·g⁻¹ and 20 mg·g⁻¹ for aurum and palladium ions respectively. The adsorbed metal ions can be quantitatively desorbed with 2–4 ml 10% solution of thiourea. Adsorption-atomic-absorbance method for determination of Au (III) and Pd (II) from technical solutions of processing of electronic devices (microcircuits, transistors) and special pharmaceuticals (Tauredon) was proposed.

Ключові слова: хімічно модифіковані кремнеземи · концентрування · золото · паладій
Keywords: chemically modified silicas · pre-concentration · aurum · palladium

Благородні метали (БМ) широко використовуються в електронній та ювелірній промисловості. В Україні зазначені метали добувають, в основному, з вторинної сировини. Кількісне визначення вмісту БМ у цій сировині вимагає їх відокремлення від схожих за хімічними властивостями макрокомпонентів (солей кольорових металів) та концентрування, з наступним визначенням гібридними чи комбінованими методами [1, 2]. Відомі натепер методики екстракційного концентрування екобезпечні, складні та довготривалі і тому активно витісняються сорбційними. Серед твердофазних екстрагентів, гібридні органо-мінеральні адсорбенти вважаються найбільш привабливими через високі кінетичні характеристики, можливість регулювання властивостей шляхом варіювання природи іммобілізованого органічного ліганду [3]. Через низьку селективність іонообмінні матеріали непридатні для концентрування цільових

мікрокомпонентів із сольових розчинів. Більшу ефективність у концентруванні БМ із складних розчинів вторинної переробки сировини мають кремнеземи з іммобілізованими комплексоутворюючими групами (КХМК) [4, 5]. Із врахуванням хімізму комплексоутворення іонів БМ, для іммобілізації використовують сірковмісні ліганди і насамперед похідні алкілмеркаптанів та тіосечовини [6, 7]. Останнім часом проводяться дослідження по отриманню біфункціональних КХМК, які містять одночасно як меркапто- та і аміно-групи. Такі матеріали демонструють унікальні властивості, зокрема при визначенні БМ [8]. Основним недоліком відомих КХМК є їх нестабільність, через окиснення меркаптопропільних груп киснем повітря чи адсорбатом [9], та неможливість, у ряді випадків, досягти кількісної десорбції металів [10]. Рішенням проблем, що обмежують використання сірковмісних КХМК для концентрування та визна-

чення іонів БМ, може бути застосування як модифікатора поверхні кремнезему, стійкого до окиснення діалкілсульфідного ліганду. Саме до такого типу належить кремнезем, хімічно модифікований групами пропілтіетиламіну ($\text{SiO}_2\text{-SN}$), що був досліджений нами раніше для концентрування іонів Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) та Hg (II) з подальшим їх визначенням спектроскопічними методами [11, 12]. Було показано, що цей адсорбент є стійким у часі, легко регенерується та зберігає свої адсорбційні властивості після регенерації [11].

Враховуючи те, що біфункціональні сірко- та азотвмісні КХМК проявили себе як ефективні адсорбенти для концентрування іонів БМ, слід було очікувати, що $\text{SiO}_2\text{-SN}$, на поверхні якого іммобілізовані ліганди, що містять обидві названі функціональні групи, також буде ефективно вилучати іони БМ з розчину. Відомо, що S,N-вмісні ліганди утворюють, більш стійкі комплекси сполуки з іонами платинових металів, ніж з іонами 3d- та p-металами, тому можна було сподіватися знайти умови, за яких зазначений КХМК буде придатний для селективного концентрування іонів БМ на фоні макроконцентрацій кольорових металів. Дане дослідження присвячене вивченню можливості застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$ як адсорбенту для селективного концентрування іонів Au (III) та Pd (II) з технічних розчинів переробки електронних приладів (мікросхем, транзисторів) та спеціальних фармпрепаратів (Тауредон) та наступного їх визначення в елюаті.

Об'єкти та методи дослідження

Адсорбент $\text{SiO}_2\text{-SN}$ синтезували за методикою [13].

Сорбційні властивості $\text{SiO}_2\text{-SN}$ досліджували по відношенню до Au (III) та Pd (II) у статичному режимі при співвідношенні маса сорбенту (г) : об'єм розчину (мл) = 1:500 (0,05 г : 25 мл) при кімнатній температурі.

Вихідний розчин тетрахлорауратної кислоти готували розчиненням точної наважки металічного золота (99,99%) у суміші азотної і хлористоводневої кислот (1:3). Після розчинення розчин золота випаровували до вологих солей, двічі обробляли $\text{HCl}_{\text{конц}}$ для видалення оксидів азоту, переносили в мірну колбу об'ємом 250 мл та доводили до мітки 2 М HCl. Розчини меншої концентрації готували розведенням вихідного. Концентрацію іонів золота у вихідному розчині визначали титруванням розчином аскорбінової кислоти [14].

Вихідний розчин хлориду паладію (II) (1 мг/мл) готували розчиненням наважки PdCl_2 в 2 М HCl. Концентрацію іонів паладію у розчині визначали титруванням розчином ЕДТА [15].

Рівноважну концентрацію іонів металів у розчині чи елюаті визначали атомно-абсорбційним методом

на спектрофотометрі "Сатурн" з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я [16]. Джерелом світла слугувала лампа полого катоду на елемент, який визначається. Необхідну кислотність розчинів створювали за допомогою 0,1 моль/л розчину хлоридної кислоти та 0,1 моль/л розчину натрій гідроксиду. Значення pH розчину вимірювали після встановлення рівноваги на іономірі "И-106М".

Методика експерименту. Кінетичні характеристики $\text{SiO}_2\text{-SN}$ вивчали при сталих: наважці сорбенту ($m_c = 0,05$ г), концентрації солі металу (10^{-4} моль/л) та pH розчину. До зразків адсорбенту додавали 25 мл розчину, перемішували на магнітній мішалці. Через певні проміжки часу водну фазу відокремлювали від сорбенту та аналізували на вміст металу. Результати дослідження представляли у вигляді графічної залежності $R, \% = f(\tau)$, де R, % – ступінь вилучення, τ – час контактування (хв).

Вплив кислотності середовища на ступінь вилучення іонів металів з розчину досліджували при сталих наважці сорбенту (0,05 г) і концентрації солі металу ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та при змінному значенні pH (1–3), після перемішування суспензії протягом 10–15 хв. Результати представляли у вигляді графічної залежності $R, \% = f(\text{pH})$.

Ізотерми сорбції вивчали в інтервалі концентрацій металу $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при значеннях pH, що відповідають умовам оптимальної сорбції. Результати представляли у вигляді графічної залежності $A = f[M]$, де A – ємність сорбенту (ммоль/г), [M] – рівноважна концентрація іонів металу в розчині (моль/л).

Умови десорбції іонів золота та паладію вивчали шляхом пропускання водного розчину тіосечовини (Thio) різної концентрації (1–10%) за відсутності та у присутності 0,1 М HCl. Для цього, через колонку заповнену сорбентом, що містить іони даних металів, пропускали розчин елюенту зі швидкістю 1 мл/хв. Вміст іонів Au (III) та Pd (II) визначали у кожній порції елюату об'ємом 1 мл. Ступінь елюювання розраховували за формулою: $E(\%) = n_0/n_e \times 100$, де n_0 і n_e – кількість іонів металів (моль) відповідно у вихідному розчині та елюаті.

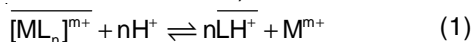
З метою вивчення впливу об'єму аналізованого розчину на ступінь вилучення іонів Au (III) та Pd (II), до серії розчинів об'ємом 0,025–0,2 л зі сталою кількістю іонів металів та значенням pH, додавали наважку сорбенту ($m_c = 0,05$ г) і перемішували протягом 20 хв. Тверду фазу відокремлювали, промивали дистильованою водою і потім відповідним розчином елюенту, після чого визначали вміст іонів Au (III) та Pd (II) у елюаті атомно абсорбційно. Коефіцієнти концентрування розраховували за формулою: $K = n_e V_p / n_p V_e$, де n_p та n_e – кількість іонів металів

(моль) відповідно у пробі та елюаті; V_p і V_e – об'єми проби і елюата (л), відповідно.

Результати та їх обговорення

Вивчення впливу тривалості контакту фаз на ступінь вилучення іонів золота (III) та паладію (II) показало, що в інтервалі концентрацій іонів металів 10^{-5} – 10^{-4} моль/л сорбційна рівновага на SiO_2 –SN встановлюється протягом 10–15 хв. Тому, при проведенні адсорбційного експерименту, КХМК витримували в розчині аналіту принаймні 20 хв.

Кремнезем, хімічно модифікований групами пропілтіоетиламіну, може бути віднесений до класу монофункціональних КХМК, оскільки за даними елементного та титриметричного аналізу містить на поверхні функціональні групи лише однієї природи – похідне (2-пропілтіо)етиламіну, схема (1). Це дозволяє сподіватися на відтворюваність аналітичних властивостей цього адсорбенту у різних зразках та на незначний вклад неспецифічної взаємодії у адсорбційні властивості цього КХМК. Якщо припустити хімічний характер адсорбції іонів металів на SiO_2 –SN за рахунок реакції комплексоутворення із закріпленими групами, залежність ефективності вилучення іонів металів з розчину буде визначатися стабільністю іммобілізованих комплексів та кислотністю середовища відповідно до схеми (1) (риска над сполукою означає, що вона іммобілізована):



Проте, окрім зазначеного, ефективність вилучення буде залежати і від стану іонів у розчині. Іони золота та паладію у технологічних розчинах знаходяться у вигляді хлоридних комплексів. Залежно від рН та концентрації, в хлоридних розчинах іони золота знаходяться у вигляді аніонів $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ та ін. [14]. В інтервалі рН 2,6–4,2 при концентрації Au (III) 10^{-5} – 10^{-4} моль/л а концентрації $\text{Cl}^- \geq 10^{-2}$ моль/л, Au (III) знаходиться у формі аніонного комплексу $[\text{AuCl}_4]^-$ [14]. При зростанні значень рН та низькому вмісті хлорид-іонів посилюється гідроліз сполук Au (III), в результаті чого вміст гідроксохлоридних комплексів в розчині збільшується. При значеннях рН > 3 , в розчині може утворюватися гідроксид золота, який здатний неселективно співосаджуватися на кремнеземній матриці. Хлоридні комплекси паладію, на відміну від комплексів золота, гідролітично стійкіші, залежно від концентрації Cl^- вони можуть утворювати комплекси складу $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$, де $n = 0-3$ [17]. В області концентрацій хлорид-іону 1 М і вище домінує форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, а при $0,1 < C_{\text{Cl}^-} < 0,5$ М співіснують комплекси $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ і $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [17]. Враховуючи

названі обставини, а також те, що всі технологічні розчини переробки зазначених металів мають високу кислотність та вміст хлорид-іонів, дослідження впливу кислотності на ефективність вилучення металів з розчину на SiO_2 –SN обмежували інтервалом кислотності від 2 М HCl до рН < 3 .

Результати вивчення впливу кислотності розчину на адсорбційні властивості SiO_2 –SN стосовно іонів Au (III) та Pd (II) наведено на рис. 1. Для порівняння хімізму та ефективності сорбції іонів БМ на різних КХМК, на тому ж рисунку наведено криві сорбції зазначених металів на меркаптокремнеземі (SiO_2 –SH) та амінокремнеземі (SiO_2 – NH_2) [8, 18]. Як видно з рис. 1, в усьому вивченому інтервалі кислотності паладій сорбується на SiO_2 –SN кількісно ($>97\%$). Причому, в діапазоні концентрацій інергентних аніонів 10^{-4} – 10^{-1} моль/л, ефективність вилучення металу залишається незмінною (рис.1). Максимально повне вилучення іонів Au (III) ($>99\%$) на SiO_2 –SN спостерігається при рН = 3,0. Із зниженням кислотності повнота вилучення Au (III) поступово спадає і при рН = 1 становить 60% (рис. 1). Умови адсорбції іонів БМ на SiO_2 –SN відрізняються від тих, що було зафіксовано на SiO_2 –SH та SiO_2 – NH_2 (рис. 1). На SiO_2 –SH іони Au^{3+} кількісно вилучаються аж до кислотності 2 М HCl, при цьому Au (III) відновлюється до Au (I) [8]. Кількісна сорбція Au (III) на SiO_2 – NH_2 спостерігається лише при рН > 2 (рис. 1). Порівняння умов вилучення БМ на різних КХМК дає можливість запропонувати хімізм процесу вилучення металів на SiO_2 –SN. По-перше, відсутність впливу аніонів на ефективність вилучення іонів БМ у випадку SiO_2 –SN свідчить про

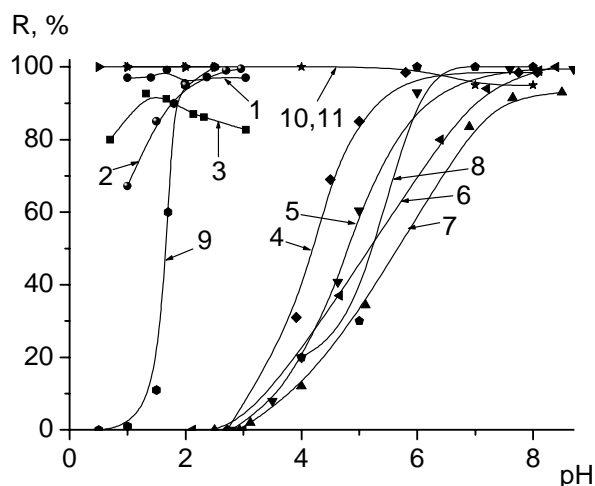
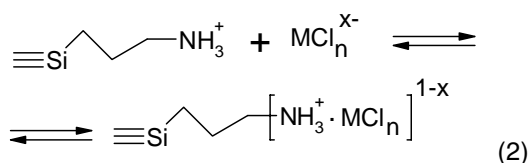
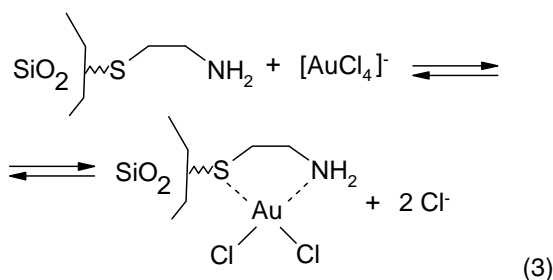


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення іонів металів $\Gamma, \%$ від рН розчину на SiO_2 –SN: 1–Pd (II), 2–Au (III), 3–Ag (I), 4–Pb (II), 5–Cu (II), 6–Zn (II), 7–Cd (II), $m_c = 0,05$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25$ см³; $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $\tau = 10-15$ хв, $\mu = 0$, електроліт NaCl; 8–Ag (I), 9–Au (III) на SiO_2 – NH_2 , 10, 11–Au (III) та Ag (I) на SiO_2 –SH

те, що адсорбція металів з кислих хлоридних розчинів на цьому КХМК відбувається не за рахунок утворення іонного асоціату за схемою (2), як це припускається у випадку амінокремнеземів [19], а за рахунок комплексоутворення, наприклад, за схемою (3).



По-друге, суттєва різниця в умовах вилучення іонів Ag (I) на SiO₂-SN та SiO₂-NH₂ свідчить про те, що на першому КХМК хемосорбція металів відбувається не тільки за рахунок їх взаємодії з аміногрупою, але й з діалкілсульфідною функціональною групою ліганду. Поєднання обох зазначених факторів дає змогу припустити, що для іммобілізованого 2-пропілтіетиламіну реалізується хелатний механізм комплексоутворення, схема (3).



Було досліджено вплив Cl⁻, що є типовими при переробці сполук платинових металів із вторинної сировини, на повноту вилучення іонів паладію (II). Встановлено, що при концентрації NaCl у розчині 0,1 моль/л і нижче, вилучення іонів Pd (II) залишається кількісним. При збільшенні концентрації хлорид-іонів до 0,8 моль/л, ступінь вилучення зменшується до 60% (рис. 2). В той же час, з 0,8 моль/л розчину нітрату натрію вилучення іонів паладію (II) становить не менше 80% (рис. 2). Погіршення сорбції іонів паладію (II), що спостерігається при збільшенні концентрації хлорид-іонів у розчині, добре пояснюється проходженням конкуруючої реакції утворення комплексного аніону PdCl₄²⁻ відповідно до схеми (4):

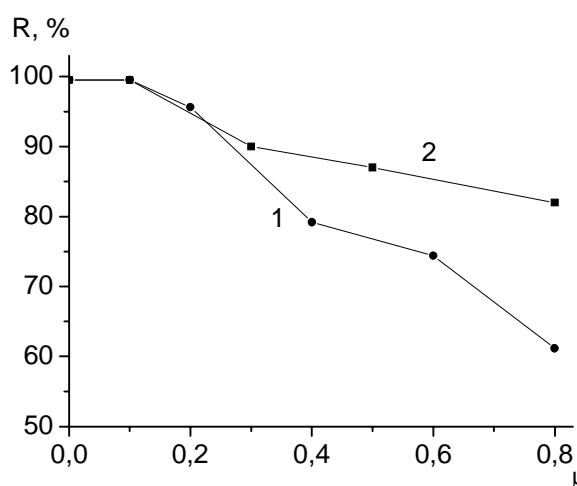
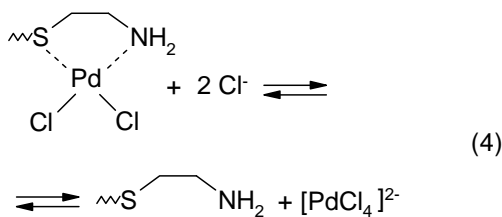


Рис. 2. Вплив сольового фону на ступінь вилучення іонів паладію (II) на SiO₂-SN: 1 – NaCl, 2 – NaNO₃, pH = 2, m_c = 0,05 г; V_{р-ну} = 25 мл; C_{Ме} = 1·10⁻⁴ моль/л; τ = 10–15 хв.

З метою встановлення концентраційних меж застосування адсорбенту, було вивчено ізотерми сорбції іонів золота та паладію на SiO₂-SN (рис. 3). Як видно з рисунку ізотерми сорбції Au (III) та Pd (II) на SiO₂-SN відносяться до L-типу, що вказує на міцне зв'язування іонів за механізмом хемосорбції (коефіцієнти розподілу іонів даних металів в області Генрі складають величини порядку 10³–10⁴ мл/г). Це вказує на можливість ефективного використання даного сорбенту для вилучення іонів металів із розведених розчинів невеликими наважками сорбенту. В оптимальних умовах, сорбційна ємність SiO₂-SN до іонів золота становить 0,67 ммоль/г. Для іонів паладію вона майже в 2 рази менша. Граничне значення кількісного вилучення (область Генрі) металів на SiO₂-SN становить 132 мг/г та 20 мг/г для золота та паладію

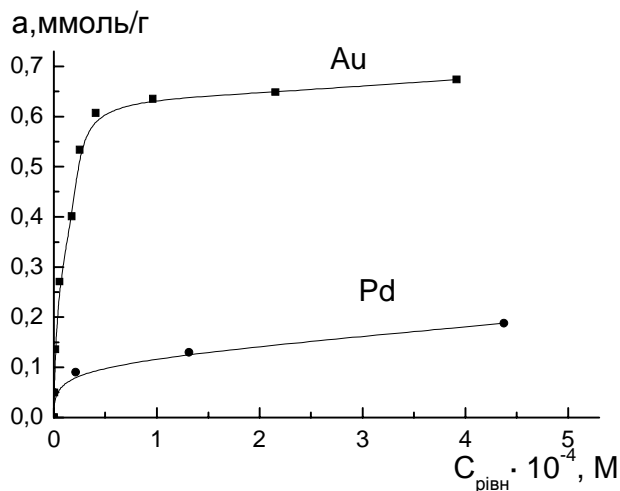
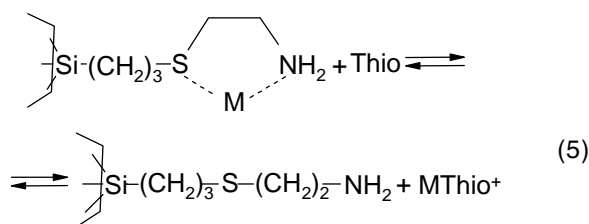


Рис. 3. Ізотерми сорбції іонів Au³⁺ (pH = 2,8) та Pd²⁺ (pH = 2,0) на SiO₂-SN: m_c = 0,05 г; V_{р-ну} = 25 мл; τ = 10–15 хв.

відповідно. Висока ємність $\text{SiO}_2\text{-SN}$ до іонів золота вказує на ефективність цього адсорбенту для концентрування іонів Au (III) як з метою визначення, так і з метою виділення.

При застосуванні КХМК із сірковмісними лігандами важливим питанням є зворотність адсорбційних процесів на їх поверхні: через ініційований гідроліз сірковмісних лігандів або їх окиснення киснем повітря чи адсорбованим металом, можливі побічні процеси – не обернене утворення фази сульфиду металу або його неселективне іонобмінне зв'язування [8, 18]. Для підтвердження запропонованого на схемі (3) хімізму процесу адсорбції та вивчення можливості багаторазового застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$, було досліджено оберненість процесу сорбції-десорбції іонів Au (III) та Pd (II) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в динамічному режимі. З метою запобігання можливого кислотного гідролізу іммобілізованих лігандів, десорбцію металів проводили розчином тиосечовини (Thio) у воді чи у 0,1 М HCl . При обробці тиосечовиною десорбція металу в розчин спостерігається завдяки проходженню реакції за схемою (5).



На рис. 4 та 5 наведено типові криві десорбції іонів золота (III) та паладію (II) з поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ розчинами елюента. Як видно з зазначених рисунків кількісна десорбція металів у розчин спостерігається при обробці металвмісних КХМК 2–4 мл елюента. Нежорсткі умови десорбції металів забезпечують збереження адсорбційних властивостей КХМК і можливість його багаторазового використання. На це вказує збереження сорбційної ємності $\text{SiO}_2\text{-SN}$ навіть після проведення п'яти сорбційно-десорбційних циклів.

Як видно з рис. 1, умови адсорбції кольорових та благородних металів на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ суттєво різняться: в інтервалі значень pH 2–3 на зазначеному КХМК вилучаються лише іони золота та паладію, тоді як всі інші досліджувані іони металів залишаються в розчині. Поєднання цієї властивості $\text{SiO}_2\text{-SN}$ із можливістю проводити кількісну десорбцію металів малими об'ємами елюента, відкриває перспективи використання даного адсорбенту у комбінованих методах визначення вмісту Au (III) та Pd (II) в складних технічних розчинах, наприклад сорбційно-атомно-адсорбційним методом.

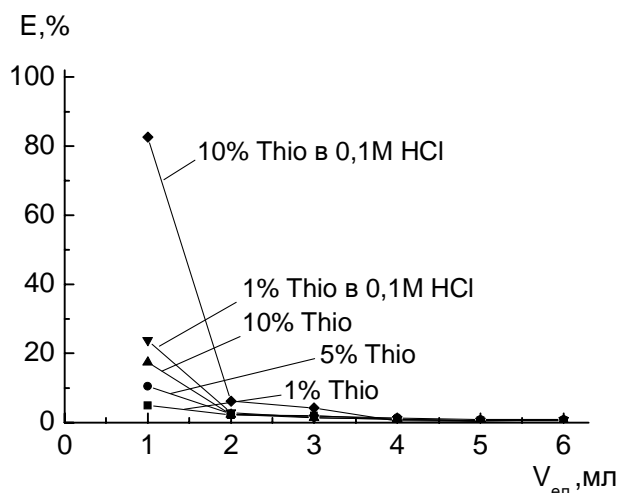


Рис. 4. Залежність ступеня десорбції іонів золота з поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ від типу та об'єму елюента: $C_{\text{ад}} = 0,35$ мг; $\tau = 20$ хв; $m_c = 0,05$ г.

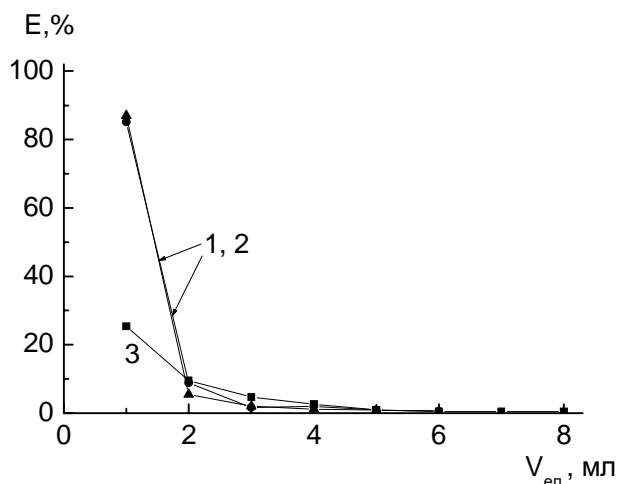


Рис. 5. Залежність ступеня десорбції іонів паладію з поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ від типу та об'єму елюента: елюент: 1 – 10% Thio в H_2O ; 2 – 5% Thio в H_2O ; 3 – 1% Thio в H_2O ; $C_{\text{Pd}} = 0,27$ мг, $\text{pH} = 1,8$, $V_{\text{р-ну}} = 25$ мл, $m_c = 0,05$ г; $\tau_{\text{сорб}} = 15$ хв; $\tau_{\text{десорб}} = 10$ хв.

З метою визначення оптимальних умов селективного концентрування іонів Au (III) та Pd (II) з розчинів із низьким вмістом зазначених металів, досліджували вплив розведення на ефективність вилучення металів. Результати наведено в таблиці 1. Видно, що в усіх вибраних умовах експерименту досягається кількісне вилучення іонів з досліджуваного модельного розчину та їх повна десорбція з фази сорбенту вибраним елюентом. При використанні 0,05 г адсорбенту вдається досягти 40-кратного абсолютного та $>10^4$ відносного (за кольоровими металами) концентрування іонів Au (III) та Pd (II) з кислих хлоридних розчинів при повноті їх вилучення 96–98% (табл. 1).

Таблиця 1. Залежність ступеню вилучення (R) та коефіцієнту концентрування (K) іонів металів на SiO₂-SN від об'єму аналізованого розчину (V)

Сорбційна система	V, дм ³	pH	V/m, мл/г	C _{вих} ·10 ⁶ , моль/л	R, %	Ig Dg	K
Pd – SiO ₂ -SN	0,025	1,8	500	0,564	99	5,00	4,8
	0,05		1000	0,282	98	4,85	9,6
	0,1		2000	0,141	96	4,70	19,2
	0,2		4000	0,071	99	5,52	39,6
Au – SiO ₂ -SN	0,025	2,8	500	0,355	98	4,33	4,9
	0,05		1000	0,178	99	4,95	9,9
	0,1		2000	0,089	98	5,0	19,7
	0,2		4000	0,044	98	5,36	39,3

m_c = 0,05 г, введено металу: Pd – 1,5 мкг, Au – 1,75 мкг, V_{елюенту} = 5 мл, елюент: для Pd – водний розчин 10% Thio, для Au – 10% Thio в 0,1 М HCl

Отримані результати дозволили розробити прості та надійні методики визначення золота та паладію у технічних розчинах та розчинах, отриманих шляхом розчинення деталей електронних приладів, що їх містять, а також у фармпрепараті.

При визначенні іонів золота та паладію в зразках деталей електроприладів їх розчиняли за методикою, подібною до [20]. Методом атомно-абсорбційної спектроскопії встановлено, що в отриманих розчинах, окрім цільових, містилися такі метали: Cu ~4000 мг/л та Fe ~100 мг/л (розчин переробки транзисторів марки 2ПС 202), Cd – 1,3 мг/л, Pb – 10,75 мг/л, Fe – 8 мг/л, Co – 3 мг/л, Ni – 13 мг/л, Cu ~ 3700 мг/л (технічний стандартний розчин).

Запропонована методика ґрунтується на відокремленні іонів золота (III) та паладію (II) від інших металів шляхом контакту проби водного розчину з адсорбентом, відокремленням останнього і наступним елююванням металів з фази SiO₂-SN 10% розчином Thio у воді (для десорбції іонів Pd (II)) чи в 0,1М HCl (для десорбції Au (III)) та їх визначенням у елюаті полуменевим атомно-абсорбційним методом. При цьому матричні іони кольорових та р-металів (до 4 г/л) не заважають визначенню, бо в умовах пробопідготовки не вилучаються з вихідного розчину адсорбентом. Результати досліджень наведено в таблиці 2.

Методика визначення. До 50 мл розчину аналіту (табл. 2) додають 0,1 г сорбенту, створюють розчином HCl pH ≤3 у випадку Au (III) і pH ≤2 у випадку Pd (II), перемішують за допомогою магнітної мішалки протягом 20 хв. Потім тверду фазу відокремлюють від розчину шляхом фільтрування через фільтр “синя стрічка”. Сорбент на фільтрі промивають дистильованою водою та висушують на повітрі, перенос

сять кількісно у стакан ємністю 25 мл, додають 5 мл відповідного елюенту для певного іона та перемішують впродовж 15 хв. Тверду фазу відокремлюють методом декантації, а розчин аналізують атомно-абсорбційним методом за умов, вказаних у [16]. Вміст елементу визначають за градувальним графіком. Паралельно проводять холостий дослід.

Побудова градувального графіка.

Визначення іонів Au (III):

у фармпрепараті: в колби ємністю 25 мл вводять по 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мл розчину, що містить 1,366·10⁻³ моль/л іону металу, доводять до мітки 10% розчином Thio у 0,1 М HCl і проводять аналіз як описано вище в “Методиці визначення”. За одержаними даними будують градувальний графік. Діапазон лінійності: 5,4–21,5 мкг/мл.

у деталях електроприладів: в колби ємністю 25 мл вводять по 0; 0,65; 1,3; 2,5; 3,8; 5,0 мл розчину, що містить 19,615 мкг/мл іону металу, доводять до мітки 10% розчином Thio у 0,1 М HCl і проводять аналіз як описано вище в “Методиці визначення”. За одержаними даними будують градувальний графік в координатах величина інтенсивності сигналу атомно-абсорбційного спектрофотометра – вихідна концентрація іонів золота у розчині. Діапазон лінійності: 0,4–4,0 мкг/мл.

Визначення іонів Pd (II): в колби ємністю 25 мл вводять по 0; 2,9; 3,6; 4,3; 5,1 мл розчину, що містить 17,307 мкг/мл іону металу, доводять до мітки 10% водним розчином Thio і проводять аналіз як описано вище в “Методиці визначення”. За одержаними даними будують градувальний графік в координатах величина інтенсивності сигналу атомно-абсорбційного спектрофотометра – вихідна концент

Таблиця 2. Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів золота та паладію у різних об'єктах ($n = 3$, $P = 0,95$).

Метал	Об'єкт	Вміст за паспортом	Знайдено запропонованим методом	S_r
Au (III)	Фармпрепарат Тауредон	23 мг	26,6±0,9 мг	0,01
	Інтегральна мікро-схема 155 серія	3,4±0,5 мкг/мл*	4,2±0,2 мкг/мл	0,02
	Транзистор типу 2ПС 202	1,98 мкг	1,82±0,14 мкг	0,03
Pd (II)	Технічний розчин	10–15 мкг/мл**	12±0,5 мкг/мл	0,02
	Транзистор типу ППЗ-43	15 мкг/мл	13±1,0 мкг/мл	0,03

$m_c = 0,1$ г; $pH \leq 3$ (Au), $pH \leq 2$ (Pd); $V_{p-ny} = 50$ мл, $V_{el.} = 5$ мл, елюент: для Au (III) – 10% Thio у 0,1M HCl, для Pd (II) – 10% Thio; * – визначали атомно-абсорбційним методом після концентрування випаровуванням; ** – вміст іонів паладію визначався іншими дослідниками, шляхом концентрування на активованому вугіллі.

рація іонів паладію у розчині. Діапазон лінійності: 2,0–3,5 мкг/мл.

Література

- Hajkova J., Kanicky V., Otruba V. Preconcentration and separation of gold on modified silica gel // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 2000. – 65, № 12, – P. 1848–1864.
- Komendova-Vlasankova R. Determination of trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples // Chemické Listy – 2001. – 95, № 12. – P. 805–806.
- Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
- Liu P., Pu Q., Sun Q., Su Z. Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system // Journal of AOAC International. – 2003. – 86, № 4. – P. 839–845.
- Goubert-Renaudin S., Schneider R., Walcarius A. Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica // Tetrahedron Letters – 2007. – 48, № 12. – P. 2113–2116.
- Трохимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // Укр. хим. журн. – 2004. – 70, № 1 – С. 34–37.
- Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium // Analyst. – 2000. – 125. – P. 147–150.
- Trokhimchuk A.K., Andrianova E.B., Losev V.N. Interaction peculiarities of gold (III) with silica gels containing both aminopropyl and mercaptopropyl surface groups // Adsorption science and technology – 2004. – 22, № 10. – P. 837–848.
- Зайцев В.Н., Кобылинская Н.Г., Костенко Л.С., Герда В.И. Кондуктометрическое определение концентрации кислотных центров на функционализированных материалах // Журн. аналит. химии. – 2008. – 63, № 8. – С. 852–859.
- Трохимчук А.К., Яновська Е.С. Комплексоутворення Pt (IV) на поверхні кремнеземів із сірковмісними лігандами, іммобілізованими на кремнеземах // Укр. хим. журн. – 2000. – 66, № 4. – С. 67–71.
- Зайцева Г.М., Коноплицька О.П., Халаф В.А., Зайцев В.М. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu (II), Cd (II), Zn (II) та Pb (II) у питній воді за допомогою кремнезему, модифікованого пропілтіетиламіном // Укр. хим. журн. – 2006. – 72, № 10 – С. 108–113.
- Зайцева Г.М., Коноплицька О.П., Зайцев В.М. Сорбційно-твердофазно-фотометричне визначення ртуті на пропілтіетиламінокремнеземі // Вісник Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка, серія "Хімія". – 2007. – Вип. 45. – С. 24–26.
- Luiza N. H. Arakaki, Claudio Airoidi. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel // Polyhedron. – 2000. – № 19. – P. 367–373.
- Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. Серия Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
- Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. – М.: Мир, 1969. – 297 с.
- Карякин АВ., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
- Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
- Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V., Nesterenko P.N., Ivanov V.M., Savitchev A.T., Smirnova N.S. Sorption of noble metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands // Talanta. – 1991. – 38, № 3. – P. 267–274.
- Etienne M., Walcarius A. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium // Talanta. – 2003. – 59. – P. 1173–1188.
- Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. – М.: Металлургия, 1964. – 335 с.